

学校编码：10384

分类号：

密级：

学 号：200025069

UDC：

厦门大学理学硕士学位论文

胺基官能团化介孔分子筛负载铜基催化剂的制备
及其甲醇气相氧化羰化制碳酸二甲酯的催化性能研究

曹 为

指导老师：袁友珠 教授

申请学位级别：硕 士

专业名称：物理化学

论文提交日期：2003.10

论文答辩日期：2003.10

学位授予单位：厦门大学

答辩委员会主席：

评阅人：

厦门大学化学系

2003 年 10 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Preparation and Performance of
Amino-Functionalized Mesoporous Sillicas Supported
CuCl₂ Catalysis for Vapor Phase Oxidative Carbonylation
of Methanol to Dimethyl Carbonate**

By **Wei Cao**

Supervisor: ***Prof. Youzhu Yuan***

Department of Chemistry, Xiamen University

September, 2003

摘 要

碳酸二甲酯 ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$, dimethyl carbonate, 简称 DMC) 是近年来受到国内外广泛关注的环保型绿色化工产品, 有望在诸多领域全面替代光气, 硫酸二甲酯 (DMS), 氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物进行羰基化, 甲基化, 甲酯化及酯交换等反应生成多种重要化工产品, 并且作为溶剂, 溶媒和汽油添加剂等。所以, DMC 被誉为 21 世纪有机合成的一个“新基块”, 其发展将对煤化工, 甲酯化工, C_1 化工起巨大的推动作用。

已经工业化的 DMC 合成方法大致分为三大类, 即: 光气法, 酯交换法和甲醇氧化羰化法 (包括经亚硝酸甲酯的氧化羰化法), 后两种方法将成为未来 DMC 的主要生成方法。特别是甲醇氧化羰化法制 DMC 的合成路线, 自 1979 年 Ugo Romamo 等人开发成功以来, 无论是基础研究还是应用研究, 均得到广泛重视。尽管以 $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ 为活性组分的液相浆态化甲醇氧化羰化法制 DMC 已经实现工业化, 但存在含氯物种对设备有强腐蚀的严重缺陷, 而气相甲醇氧化羰化过程中含氯物种的腐蚀性将大为降低。采用 Cu(I) 交换的 Y 型分子筛和 MCM-41 等虽表现出一定的甲醇气相氧化羰化催化活性, 但 DMC 产率太低且催化剂易于失活。现已知道, 由甲醇氧化羰化制 DMC 的催化反应过程中, 包含着一个涉及 2 电子转移的“氧化-还原”过程, 这意味着那些可促进催化活性中心“氧化-还原”反应的因素将有利于提高反应速率。文献报道, 利用 N-或和 O-配体对活性中铜离子的配位作用, 可明显改善铜基催化剂的活性和选择性。

另一方面, 以 MCM-41 为代表的介孔分子筛, 由于具有大的比表面积, 规整孔道结构, 高的吸附容量等, 使分子筛在催化化学研究领域中的应用提供了新的可能性。文献中, 使用硅烷化偶联剂对介孔分子筛进行官能团化已经发展为一门成熟的技术, 通过使用不同的硅烷偶联剂以及对官能团的介孔分子筛进一步的处理, 可以按照人们设计的路线合成各种有机官能团化的介孔分子筛。这种官能团化的介孔分子筛中的有机官能团可以与金属离子或原子配位, 用于

合成各种高分散的催化剂已经引起研究者的广泛兴趣。

本论文以开发甲醇气相氧化羰化新型催化剂体系为目的,在合成 MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 等介孔分子筛、胺基官能团修饰介孔分子筛的基础上,研究了介孔分子筛载体表面有机官能团化前后所制备负载型铜基催化剂的组成、结构与甲醇气相氧化羰化制 DMC 反应催化性能的关联。主要结果如下:

1、有机胺基修饰剂中胺基的个数对 MCM-41, MCM-48 和 SBA-15 等介孔分子筛的骨架结构无明显影响,但分子筛的表面积和孔径等变小,且与胺基修饰剂的结构有一定的关联,胺基数愈多,修饰介孔分子筛的比表面积和孔径愈小。

2、以 CuCl_2 为前体的负载型催化剂表现出最佳的甲醇转化率和 DMC 时空产率;经胺基官能团化介孔分子筛负载型 CuCl_2 催化剂,与未修饰型载体负载型催化剂相比,甲醇气相氧化羰化制 DMC 反应的甲醇转化率有较大幅度的提高,并有较好的甲醇及 CO 对 DMC 的选择性。其中,以修饰型 MCM-41 和 MCM-48 负载 CuCl_2 催化剂使 DMC 收率提高 2-3 倍。

3、气相甲醇氧化羰化合成碳酸二甲酯反应的活性受反应温度、 CuCl_2 的负载量等影响。温度升高,催化剂的活性提高,但选择性逐渐下降,在 403 K 附近具有较好的综合性能。催化剂的反应活性随着 CuCl_2 的负载量增加而增加,但当铜的百分含量达到 10 wt%后,催化剂的活性开始缓慢降低。

4、XRD, BET, HRTEM 和 TG-DTA 的表征表明,胺基官能团化介孔分子筛负载型 CuCl_2 催化剂的比表面积、孔容和孔径等均有不同程度的降低,但在不同负载量情况下仍保持完整的孔结构,这种催化剂在 403 K 反应温度下不发生分解。

5、XRD 和 XPS 表征实验结果表明,在铜负载量小于等于 10 wt%的催化剂中 CuCl_2 完全以与胺基官能团化介孔分子筛上的胺基配位的形式存在,或被高度分散,这种 CuCl_2 与胺基的配位物推测为催化剂的主要反应活性中心。当催化剂中铜的负载量进一步增加时,催化剂表面开始出现 CuCl_2 的晶相。

6、XRD , BET , XPS 和原位红外 CO 吸附表征结果表明 , 胺基官能团化介孔分子筛负载型 CuCl_2 催化剂的优异催化性可能与下列因素密切相关 : (1) 所合成介孔分子筛具有 2-4 nm 的规整孔通道 , 足以容纳胺基官能团和 CuCl_2 物种 , 同时留下供反应分子扩散和反应的适度空间 , 产生足够高的反应活性 ; (2) CuCl_2 与胺基之间存在的强相互作用 (特别使配位作用) , 有利于稳定活性中心铜离子 , 并使在甲醇气相氧化羰化制 DMC 反应条件下 Cu(II)/Cu(I) 之间的“氧化-还原”过程易于进行。

关键词: 介孔分子筛 , 胺基官能团化 , 负载型铜基催化剂 , 甲醇氧化羰化 , 碳酸二甲酯 , 甲醇 , CO

Abstract

Dimethyl carbonate ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$, DMC) is attracting increasing attention as an important eco-friendly chemical in recent years. It has versatile chemical properties as a non-toxic carbonylating and methylating agent to replace toxic phosgene and dimethyl sulfate (DMS) by the presence of a carbonyl group and two methoxy groups in its molecule. In addition, a lot of research as for the use of a potential gasoline fuel additive and an excellent solvent is going on owing to its high oxygen content. Therefore, DMC has been called a new feedstock for organic synthesis in 21st century. Its development would give impetus to the chemistry and chemical engineering of coal, methanol and also to the C_1 chemistry.

Several synthetic routes have been known for the DMC production, including the use of phosgene, the ester-exchange, the use of methylnitrile and the oxidative carbonylation of methanol. Among them, the oxidative carbonylation of methanol is useful and has thus been the object of many studies industrially and academically since the pioneer work of Ugo Romano. Although a liquid slurry process employing copper chloride catalyst has been commercialized, a vapor phase process is more desirable because the copper chloride is highly corrosive in the liquid phase. A number of investigations have been focused on the use of a supported copper catalyst to synthesis DMC *via* vapor phase oxidative carbonylation of methanol, and the reaction system is almost free from corrosion. The solid-state ion-exchanged Cu(I) Y-type and MCM-41 zeolites are active for the oxidative carbonylation of methanol, although the catalytic efficiency is low. It is known that the formation of DMC molecule from MeOH and CO requires oxidation processes involving transfer of two electrons, indicating that the factors being able to accelerate the redox cycle of the active enters like Cu(II)/Cu(I) would be beneficial for the reaction rate. The

considerable enhancements in the methanol conversion and selectivity to DMC have been observed by using supported and unsupported copper-based catalysts modified with N-/O-/P- donor ligands.

On the other hand, the mesoporous molecular sieves synthesized with the aid of micelle templates have shown huge surface areas, well ordered periodic structures, and controllable pore size by varying the template molecule and/or using additives such as trimethylbenzene. These characteristics of mesoporous molecular sieves are attractive in seeking the novel catalysts for chemical reactions. Representatively, the modification of mesoporous materials by grafting metal complexes is an important area of research in heterogeneous catalysis. One of the best pathways has already been achieved by anchorage of neutral ligand onto silica through covalent Si-O-Si bonds. The neutral ligands were mainly amine or phosphine functions directly grafted to the silica surface by a silanation procedure. These type of ligands permit immobilization of metal complexes, through a coordination bond with metal centers. Numerous attentions have been paid on this area of research.

The present thesis has set the research objective to the development of novel catalytic materials for the vapor phase oxidative carbonylation of methanol. Works were focused on the syntheses of mesoporous silicas of MCM-41, MCM-48 and SBA-15, the surface modification of the mesoporous silicas with amino-groups, and the catalysis and characterization of CuCl_2 supported on organo-functionalized mesoporous silicas. The results are summarized as follows.

(1) The MCM-41, MCM-48 and SBA-15 were functionalized with silanes containing mono- and di-amino groups, respectively, without destruction of the mesoporous structures. But the surface area, the pore diameter and the pore volume deceased apparently with the numbers of the amino groups in the functionalized mesoporous silicas. The more the numbers of the amino groups, the smaller the

surface area, the pore diameter and the pore volume.

(2) The supported catalyst prepared using CuCl_2 as precursor showed the best methanol conversion and DMC yield. A considerable enhancement in the reaction rate and catalytic stability with CuCl_2 supported onto amino-functionalized MCM-41 and MCM-48 in the DMC production have been observed in comparison with those obtained by CuCl_2 supported non-functionalized mesoporous silicas under identical conditions. The DMC yield with $\text{CuCl}_2/1\text{N-MCM-41}$ and $\text{CuCl}_2/2\text{N-MCM-41}$ was 2-3 times higher than that with the $\text{CuCl}_2/\text{MCM-41}$.

(3) The catalytic performance with CuCl_2 supported on amino-functionalized mesoporous silicas for the vapor phase oxidative carbonylation of methanol was influenced by the reaction temperature and the copper loading weight. The catalytic activity increased but the selectivity to DMC decreased with increasing the reaction temperature, giving a maximum DMC yield at 403 K. The methanol conversion increased but the DMC selectivity decreased with increasing Cu loadings. The STY increased with increasing Cu loading, and reached the maximum value at the loading weight of 10 wt%-Cu. Above this loading the reaction STY dropped.

(4) Characteristic studies by XRD, BET and HRTEM showed that the surface area and the pore diameter and volume of the supported catalysts decreased apparently in comparison to those of the amino-functionalized mesoporous silicas, but no destruction of the mesoporous structures with the copper loadings employed. The TG-DTA analysis revealed that the catalysts were stable at the reaction temperature.

(5) The result of XRD and XPS implied that the supported CuCl_2 species with loading amount lower than 10 wt% were located and dispersed in the mesopores of amino-functionalized mesoporous silicas of MCM-41 and MCM-48. Such CuCl_2 species were immobilized in the mesopore through coordinative bonding with the

amino groups by mono/bi/multi-dentate ligations. The XRD diffraction lines for the crystalline phase CuCl_2 were observed above this loading.

(6) Characterizations with XRD, BET, XPS, FTIR and HRTEM suggested that the interaction between CuCl_2 and amino-functional groups in the ordered mesoporous silicas caused stabilization of Cu species which might be active for the oxidative carbonylation of methanol to DMC. The redox capability of Cu species between Cu(II) and Cu(I) due to the nitrogen donation at the supports would be responsible for the enhancement in reaction rate in the oxidative carbonylation of methanol to DMC, while the accessibility and dischargeability of reactants in the regular mesopores also were necessary for the reaction.

Keywords: Mesoporous molecular sieve; Aminofunctionalization; Supported copper catalyst; Oxidative carbonylation of methanol; Dimethyl carbonate; Methanol; CO.

目 录

摘要	I
Abstract	IV
第一章 绪言	1
1.1 引言	1
1.2 DMC 的合成方法及工艺路线	3
1.2.1 光气法	3
1.2.2 酯交换法	4
1.2.3 甲醇氧化羰化法	5
1.2.3.1 ENI 液相氧化羰化法	5
1.2.3.2 Dow 气相氧化羰化法	6
1.2.3.3 Texaco 氧化羰化法	7
1.2.3.4 UBE 低压气相法	7
1.2.4 其他一些合成方法的分析	8
1.3 DMC 应用简述	11
1.3.1 代替光气作羰基化剂	11
1.3.2 生产烯丙基二甘醇碳酸酯 (ADC)	11
1.3.3 代替 DMS 作甲基化剂	12
1.3.4 代替氯甲烷制造四甲基醇胺 (TMAH)	12
1.3.5 新产品的开发	12
1.3.6 非反应性用途	13
1.4 甲醇氧化羰化制 DMC 催化剂及作用机理	14
1.5 介孔分子筛有机官能团化的催化化学	20
1.6 本文的思路和工作	30

参考文献	32
第二章 实验部分	41
2.1 原料和试剂	41
2.2 催化剂的制备	42
2.2.1 MCM-41 的合成	42
2.2.2 MCM-48 的合成	42
2.2.3 SBA-15 的合成	43
2.2.4 载体的胺基官能团化	43
2.2.5 催化剂的制备	44
2.3 催化反应	45
2.4 产物分析计算方法	47
2.5 表征方法	48
2.5.1 BET 测试	48
2.5.2 XRD 测试	49
2.5.3 XPS 测试	49
2.5.4 HRTEM 测试	50
2.5.5 TG-DTA 测试	50
2.5.6 FTIR 测试	50
2.5.7 in situ TR – FTIR 测试	51
参考文献	52
第三章 载体的制备、胺基官能团化及表征研究	53
3.1 前言	53
3.2 XRD 表征	53
3.3 IR 表征	56

3.4	HRTEM	57
3.5	吸附等温线、表面积及孔分布	61
3.6	本章小结	66
	参考文献	67
第四章	负载型 CuCl_2 催化甲醇氧化羰化制 DMC 的性能	68
4.1	前言	68
4.2	载体性质的影响	68
4.3	不同 Cu 物种对反应活性的影响	69
4.4	胺基官能团化载体所制备催化剂的活性	70
4.5	温度对反应活性的影响	72
4.6	负载量对反应活性的影响	73
4.7	催化剂性能的稳定性	75
4.8	本章小结	76
第五章	负载型 CuCl_2 催化剂的表征研究	78
5.1	前言	78
5.2	XRD 表征	78
5.3	BET 表征	82
5.4	HRTEM 表征	86
5.5	TGA 表征	91
5.6	XPS 表征	92
5.7	FTIR 表征	96
5.8	反应后催化剂的表征	97
5.9	催化机理讨论	101
5.10	本章小结	102

参考文献·····	104
附录 I 在学期间发表的论文·····	105
附录 II 致 谢·····	106

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪 言

1.1 引 言

碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, 简称 DMC) 是近年来受到国内外广泛关注的环保型绿色化工产品, 其分子式 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$, 分子量为 90.08, 相对密度 1.070, 折射率 1.3697, 熔点 277 K, 沸点 363.1 K。在常温下为无色透明液体, 具有可燃性, 微溶于水但能与水形成共沸物, 可与醇、醚、酮等几乎所有的有机溶剂混溶, 对金属无腐蚀性, 可用铁桶盛装贮存。由于 DMC 分子中含有 CH_3 -、 CH_3O -、 CH_3OCO -、 $-\text{CO}-$ 等多种官能团, 因而具有良好的反应活性, 可与醇、酚、胺、肼、酯等发生化学反应, 可衍生出一系列重要化工产品, 其化学反应的副产物主要为甲醇和 CO_2 ^[1]。DMC 毒性值与无水乙醇相近, $\text{LD}_{50} = 6400 \sim 12900 \text{ mg/kg}$, 而甲醇的 $\text{LD}_{50} = 3000 \text{ mg/kg}$, 与光气、DMS 等的反应副产物盐酸、硫酸盐或氯化物相比, 危害相对较小, 已于 1992 年通过了欧洲非毒性化学品 (Non toxic substance) 的注册认证。

因此, 一方面 DMC 有望在诸多领域全面替代光气、硫酸二甲酯 (DMS)、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物进行羰基化、甲基化、甲酯化及酯交换等反应生成多种重要化工产品^[2,3]; 另一方面, 以 DMC 为原料可以开发、制备多种高附加值的精细专用化学品, 在医药、农药、合成材料、染料、润滑油添加剂、食品增香剂、电子化学品等领域获得广泛应用; 此外, 其非反应性用途如溶剂、溶媒和汽油添加剂等也正在或即将实用化。所以, DMC 被誉为 21 世纪有机合成的一个“新基块”^[4], 其发展将对煤化工、甲醇化工、 C_1 化工起巨大的推动作用。

已经工业化的 DMC 合成方法大致分为三大类, 即: 光气法、酯交换法和甲醇氧化羰基化法 (包括经亚硝酸甲酯的氧化羰基化法), 其研究开发过程大致经历了四个阶段: (1) 最初阶段是 20 世纪 20 年代, 由 Hood Murdor 用光气和甲醇合成了 DMC, 以后又改进为由光气和甲醇钠反应合成 DMC。这一阶段的合成只能维持小规模工业化生产, 而且这些制备方法需用光气, 操作安全要求高,

环境污染严重；(2) 第二阶段是 Ugo Romano 在长期研究羰基化的基础上，于 1979 年研究成功由 CO 、 O_2 和甲醇液相羰基化生产 DMC 的技术，该方法在 20 世纪 80 年代中期，由意大利 ENI 公司首先实现工业化。这一时期 DMC 合成技术和应用研究逐步深入，是 DMC 研究的重要阶段；(3) 第三阶段是 20 世纪 80 年代末到 90 年代初的大力发展阶段。这一阶段各大公司纷纷推出了自己的羰基化、酯交换等非光气法 DMC 生产技术和研究成果；(4) 第四阶段是 20 世纪 90 年代末至今，各种非光气法 DMC 生产技术不断被改进和完善。

目前，全世界 DMC 的生产能力已经超过 3.55 万吨/年^[5,6]，西欧、日本、美国是世界上主要的 DMC 生产国家和地区，其中西欧占 45.1%，日本占 5.21%，美国占 19.7%。意大利 ENI 公司采用自己开发的甲醇液相氧化羰基化法专利技术所建 1.2 万吨/年装置是目前世界上液相法最大的生产装置；日本宇部兴产公司采用自己开发的气相氧化羰基化(经亚硝酸甲酯路线)专利技术所建的 3000 吨/年装置，是气相法最大装置。

表 1-1 国外 DMC 主要生产厂家

公 司	生产能力 (吨/年)	生产方法
美国 PPG	1000	光气法
法国 SNPE	2000	光气法
德国 BASF	2000	光气法
意大利 ENI	12000	液相氧化羰化法
日本 Daicel	6000	液相氧化羰化法
日本宇部兴产	3000	气相氧化羰化法

在我国，虽 DMC 生产企业有十余家，除一些光气法装置外，新建了几套酯交换法装置，但生产能力均不大。如表 1-2 所示，国内 DMC 年生产能力约在 7000 吨/年左右，但实际产量仅 1000 吨/年左右，而且产品质量较差，我国

的 DMC 绝大部分依赖进口，建设我国自己的大规模 DMC 生产装置已是迫在眉睫。

表 1-2 国内 DMC 主要生产厂家及规模

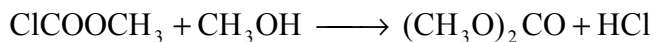
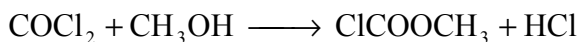
厂家	生产能力 (吨/年)	生产方法
重庆长风化工厂	300	光气法
上海吴淞化工总产	400	光气法
江苏吴县农药厂	不祥	光气法
阜新有机化工厂	不祥	光气法
唐山朝阳化工总厂	3000	酯交换法
江苏泰新东方新型有机材料厂	300	酯交换法
佳木斯有机合成化工厂	1000	酯交换法

在已有的 DMC 合成方法中，酯交换法和甲醇氧化羰基化法将成为未来 DMC 的主要生产方法。

1.2 DMC 的合成方法及工艺路线

1.2.1 光气法

1918 年，Hood Murdock 提出了光气甲醇法，这是最早的 DMC 合成方法，反应分两步进行，氯甲酸甲酯为中间产物。



这种方法使用剧毒的光气为原料，设备腐蚀严重，操作周期长，操作安全要求高，环境污染严重，产品含氯量高，且副产大量 HCl，属于淘汰型工艺。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库